

DERWENT-ACC-NO: 2001-001636

DERWENT-WEEK: 200101

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non aqueous electrolytic secondary battery, positive electrode active material consisting of lithium cobalt(III) oxide or lithium nickel(III) oxide and negative electrode active material consisting of molybdenum oxide or iron sulfide

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO INSTR INC[DASE]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0367881 (December 24, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000243454	September 8, 2000	N/A	009	H01M 010/40
A				

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000243454A	N/A	1999JP-0187818	July 1, 1999

INT-CL (IPC): H01M002/16; H01M004/48 ; H01M004/58 ; H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000243454A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - In a non aqueous electrolytic battery consisting of a positive electrode, a negative electrode, a non aqueous solvent, electrolyte containing support salt, a separator, and a gasket member, a positive electrode active material consists of lithium cobalt(III) oxide or lithium nickel(III) oxide and a negative electrode active material consists of a molybdenum oxide or iron sulfide.

USE - None given.

ADVANTAGE - This battery is durable at a reflow temperature.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/8

TITLE-TERMS:

NON AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE

MATERIAL

CONSIST LITHIUM COBALT OXIDE LITHIUM NICKEL OXIDE NEGATIVE ELECTRODE
ACTIVE

MATERIAL CONSIST MOLYBDENUM OXIDE IRON

DERWENT-CLASS: E31 L03 X16

CPI-CODES: E31-B03C; E35-Q; E35-U; E35-U05; E35-V; E35-W; L03-E01B;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-E01C; X16-E01C1; X16-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A426 A940 C116 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C806 M411 M782 M904 M905 M910 Q454 R036 R038

Specific Compounds

01935K 01935M

Registry Numbers

1935U

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A542 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M782 M904 M905 M910 Q454 R036 R038

Specific Compounds

01924K 01924M

Registry Numbers

1924U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A542 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M782 M904 M905 Q454 R036 R038

Specific Compounds

07699K 07699M A04PQK A04PQM

Registry Numbers

1924U

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

C009 C100 C810 M411 M782 M904 M905 M910 Q454 R036
R038

Specific Compounds

01777K 01777M

Registry Numbers

1777U

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A940 C009 C100 C720 C730 C801 C803 C804 C805 C806
C807 M411 M417 M782 M904 M905 Q454 R036 R038

Specific Compounds

06117K 06117M

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

A103 A427 A428 A940 A980 C108 C550 C730 C801 C802
C803 C804 C805 C807 M411 M782 M904 M905 Q454 R036

R038

Markush Compounds

CLIPPEDIMAGE= JP02000243454A

PAT-NO: JP02000243454A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000243454 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: September 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, SHUNJI	N/A
ONODERA, HIDEHARU	N/A
SAKAI, TSUGIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEIKO INSTRUMENTS INC	N/A

APPL-NO: JP11187818

APPL-DATE: July 1, 1999

INT-CL (IPC): H01M010/40;H01M002/16 ;H01M004/48 ;H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coin-shaped (button-shaped) nonaqueous electrolyte secondary battery capable of resisting reflow temperature.

SOLUTION: LiCoO₂ or LiNiO₂ is used as a positive-electrode active material, a molybdenum oxide expressed by a general expression of MoO_x (2

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

200027-96601-K 200027-96601-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1777U; 1924U ; 1935U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-000461

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-001338

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-243454

(P2000-243454A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テマコード^{*}(参考)
Z 5 H 0 0 3
A 5 H 0 2 1

2/16
4/48
4/58

2/16
4/48
4/58

F 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-187818

(71)出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(22)出願日

平成11年7月1日(1999.7.1)

(72)発明者 渡邊 俊二

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコーインスツルメンツ株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平10-367881

(72)発明者 小野寺 英晴

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコーインスツルメンツ株式会社内

(32)優先日 平成10年12月24日(1998.12.24)

(74)代理人 100096286

弁理士 林 敬之助

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 リフロー温度に耐えうるコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活性物質にLiCoO₂またはLiNiO₂を、負極にMnO_x(2≤x≤3)の一般式で表される酸化モリブデンまたは硫化鉄を用い、さらに、非水溶媒は常温での沸点が200°C以上のものとし、支持塩はフッ素を含有する物質を用いて電解液とし、セパレータはガラス纖維または熱変形温度が230°C以上の樹脂とし、ガスケットは熱変形温度230°C以上の樹脂とすることで、リフロー温度に耐え、しかも電極との組み合わせにおいても電池性能を損なわないことを特徴とする非水電解質二次電池とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水溶媒、支持塩を含む電解液とセパレータ、ガスケットの部材からなる非水電解質電池において、正極活物質がLiCO₂またはLiNiO₂からなり、負極活物質が酸化モリブデンまたは硫化鉄からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記正極または負極に用いられる活物質の平均粒径が10μm以上で、10μm以下の粒径のものを40%以上含まない、かつ前記支持塩がフッ素を含有し、かつ前記セパレータがガラス纖維または熱変形温度230°C以上の樹脂からなり、かつ前記ガスケットが熱変形温度230°C以上の樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記非水溶媒が、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(γBL)選ばれる単独または複合物であり、かつ前記支持塩が、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)ら選ばれる単独または複合物であり、かつ前記樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記酸化モリブデンが一般式Mo_{0.8}たゞし、2≤x≤3で表されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸収放出可能な物質を負極及び正極の活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池は、高エネルギー密度、軽量であるといった特徴により、機器のバックアップ用の電源としての用途が増加している。従来のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池のほとんどは、何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加える必要があった。例えば、負極にリチウム-アルミニウム合金と正極に3V級のリチウム含有マンガン酸化物を用いた電池の場合、負極のアルミニウムにリチウムを圧着する必要があった。また、負極に炭素と正極に3V級のリチウム含有マンガン酸化物を用いた電池の場合、正極にリチウムを電気化学的に挿入する必要があった。

【0003】該電池においては、電池の気密、液密、および正・負極缶の絶縁を保つガスケットの材質が極めて重要である。従来ガスケット材質としては、耐薬品性、

弾力性、耐クリープ性にすぐれ、成形性がよく、射出成形可能で安価なポリプロピレンが用いられてきた。該電池は、主にメモリーバックアップ電源として用いる場合、該電池にハンダ付用の端子を溶接した後、メモリーエネルギーとともにプリント基板上にハンダ付されることが多い。従来、プリント基板上へのハンダ付は、ハンダごてを用いて行なわれていたが、機器の小型化あるいは高機能化にともない、プリント基板の同一面積内に搭載される電子部品を多くする必要が生じハンダ付のためにハンダごてを挿入する隙間を確保することが困難となってきた。また、ハンダ付け作業もコストダウンのため自動化が求められていた。

【0004】そこであらかじめプリント基板上のハンダ付を行なう部分にハンダクリーム等を塗布しておきその部分に部品を載置するか、あるいは、部品を載置後ハンダ小球をハンダ付部分に供給し、ハンダ付部分がハンダの融点以上、例えば、200~230°Cとなるように設定された高温雰囲気の炉内に部品を搭載したプリント基板を通過させることにより、ハンダを溶融させてハンダ付を行なう方法が用いられている(以下リフローハンダ付といふ)。従来の構成のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池では、耐熱を考慮した材料が用いられていないため、リフローハンダ付時に電池としての機能が損なわれるという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように従来のコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池のほとんどは、製造工程において何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加える必要があったため、製造上、取扱いにくいリチウムの金属を使わなければならなかった。リチウムを金属の状態で加えるためには、さまざまな工程や設備が必要であった。例えば、リチウムを打ち抜きにより加える場合は、抜き型等にリチウムが付着しやすいため抜き取り等のメンテナンスをたびたび行う必要があった。また、危険物であるリチウムを保管する設備も必要であった。

【0006】また、製造工程において何等かの形で負極正極の活物質にリチウムを加えたものはリフローハンダ付けにおいて安定性を欠いていた。例えば、3V級のリチウム含有マンガン酸化物Li₄Mn₅O₁₂を正極とし、リチウム-アルミニウム合金を負極とするコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池では、リフローハンダ付時、ほとんどの組み合わせの電解液や耐熱性の電池部材において電解液とリチウム合金が反応して、急激な膨らみや破裂が起こってしまう。

【0007】また、3V級のリチウム含有マンガン酸化物Li₄Mn₅O₁₂を正極とし、リチウムを接触または電気化学的にドープした炭素を負極とするコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池においても、電解液とリチウムがドープした負極が反応して、急激な膨らみ

や破裂が起こってしまう。さらに、従来のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池では、電解液、セパレータ、ガスケットともリフロー温度に絶えうるものとなつてないため、沸騰や溶解が起こってしまうという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な課題を解決するため、移動可能リチウムを含む酸化物であるLiCoO₂またはLiNiO₂からなる正極活物質として用いた。負極としては、酸化モリブデン、硫化鉄を電極として用いた。移動可能リチウムを含む酸化物であるLiCoO₂またはLiNiO₂や酸化モリブデンはリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくい。そこで、リフローハンダ付けを可能とする電池とするため、さらに、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があり、しかも電極との組み合わせにおいても電池性能を損なわないものをあらゆる検討の結果見つけ出した。それにより、リフロー温度に絶えうるコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池を提供することができた。

【0009】

【発明の実施の形態】移動可能リチウムを含む酸化物であるLiCoO₂またはLiNiO₂を用いることにより、製造工程で活物質にリチウムを加える必要がなくなった。LiCoO₂を正極として用いると、初期の電圧は約3Vであるが、電圧をかけること（充電）によりリチウムが移動し4Vとなる。移動したリチウムを吸蔵するように負極側に酸化モリブデンや硫化鉄を用いると電池電圧が3～2V程度の電池を作ることができる。

【0010】リチウムーアルミニウム合金または、リチウムを接触または電気化学的にドープした炭素や酸化物を負極とすると電解液と負極が200°Cを越えるリフロー温度において急激な反応が起こることが、われわれの実験により確認できた。一方、リチウムを原料の合成段階で焼成等により、予め含ませた酸化物であるLiCoO₂やLiNiO₂は、リフロー温度においても、電解液と急激に反応しないことがわかった。

【0011】そこで、移動可能リチウムを含むLiCoO₂またはLiNiO₂からなる正極活物質と、酸化モリブデンをからなる負極活物質を電極として用いることとした。それにより、充放電時に移動するリチウムイオンをリフロー温度で不安定なリチウム合金または、リチウムを接触または電気化学的にドープした炭素や酸化物の負極に頼らなくてよくなった。

【0012】正極活物質として用いるLiCoO₂またはLiNiO₂は、移動可能リチウムを含む酸化物であり、リフロー温度で安定であることが確認できた。また、コバルトとニッケルは複合化することが可能でLiCo_xNi_yO₂の形にしてもよい、さらに、コバルトまたはニッケルの一部をB、P、SiおよびMg等で置

き換えることも可能である。

【0013】本発明で用いる活物質の平均粒子サイズは、リフローハンダ付け用途意外に用いる場合は、500μm以下が好ましく、より好ましくは100μm以下、特に50～0.1μmが良い。活物質の形態は、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径1ミクロン以上20ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径3.5ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の80%以上が粒径1ミクロン以上15ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の85%以上であり、更に好ましく全体積の90%以上である。比表面積は0.05～100m²/gが好ましく、より好ましくは0.1～50m²/g、特に0.1～30m²/gが良い。

【0014】リフローハンダ付けに用いる場合は、平均粒径が10μm以上で、10μm以下の粒径のものを40%以上含まないことが好ましいことが実験によりわかった。平均粒径が10μm以下の場合や、10μm以下の粒径のものを40%以上含む場合は、電解液と急激に反応して電池が膨らんでしまう場合があった。

【0015】一方、負極活物質として用いる酸化物としては、電極電位が1.5～2.5V付近であるものを用いた。本発明の酸化モリブデン、硫化鉄は、リフロー温度で安定で、しかも可逆的にリチウムを出し入れでき、電位的にも正極活物質より低い。ただし、硫化鉄を用いる場合は、予め未反応の硫黄分を除去しておく必要がある。

【0016】酸化モリブデン(MoO_x)は、2≤x≤3範囲で用いることができる。xが2に近いほど電位は低く、3に近いほど電位は高い。近年では、電池ユーザーの機器側の設定により、電池の充電電圧、出力電圧に幅広い対応が求められている。電池電圧は、正極と負極の電位差で決定されるため、負極であるモリブデン酸化物(MoO_x)のxを変化させることにより充電電圧、出力電圧を調整することができる。

【0017】電解液は、特に限定されることなく従来の非水二次電池に用いられている有機溶媒が用いられる。上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、γ-ブチロラクトン(γBL)、2メチル-γ-ブチロラクトン、アセチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-エトキ

シエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオノ酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、テトラヒドロフラン(THF)、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオノ酸メチル、プロピオノ酸エチル、リン酸トリエステルなどの有機溶媒およびこれらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。

【0018】また、上記有機溶媒の他にポリマーを用いることができる。ポリマーとしては、従来より一般に使用されているものを用いることができ、例えば、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレングリコールジアクリレート架橋体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフォスファゼン架橋体、ポリプロピレングリコールジアクリレート架橋体、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体、ポリプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体等が好ましく用いられる。

【0019】電解液(非水溶媒)中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温(60°C以上)貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。

【0020】このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい。リフローハンダ付けを行うには、電解液として、常圧での沸点が200°C以上の非水溶媒を用いることがリフロー温度で安定であることがわかった。リフロー温度は250°C程度に上がる場合があるが、その温度で電池内部の圧力が上がっているせいか常圧での沸点が204°Cのアーブチロラクトン(ABL)を用いた場合でも電池の破裂はなかった。正負極との組み合わせにおいて、プロピ

レンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、アーブチロラクトン(ABL)選ばれる単独または複合物で用いることが良好であった。

【0021】支持塩としては過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]

10 2]、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩(電解質)などの1種以上の塩を用いることができる。非水溶媒に対する溶解量は、0.5~3.0モル/1とすることが望ましい。

【0022】リフローハンダ付けを行うには、LiClO₄等の塩素系のものよりフッ素を含有する支持塩である六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)が、熱的にも電気特性的にも安定であった。ポリマーと支持塩を混合して用いる20 固体電解質は、溶媒除去法などで作製される。ポリマーと支持塩をアセトニトリルや1,2-ジメトキシエタンなどに溶解した後、本発明のセパレーターに塗布し乾燥する方法である。また、PEOと支持塩を溶解した溶液にポリビロールを分散させ、溶媒を除去する方法もある。メタクリル酸エステルを骨格に持つ複合体(POE-PMMA)では、モノマーと支持塩の混合物を加熱や光照射により重合させることもできる。

【0023】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。リフローハンダ付け用としては、ガラス繊維が最も安定して用いることができるが、熱変形温度が230°C以上のポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどの樹脂を用いることができる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる例えば、5~300μmが用いられる。

【0024】ガスケットも通常ポリプロピレン等が用いられるがリフローハンダ付けを行う場合は、熱変形温度が230°C以上の樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドがリフロー温度での破裂等がなく、しかもリフロー後の保存においてもガスケットの変形による漏液などの問題がなかった。

【0025】この他、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、が使用できる。また、この材料に10重量%程

度以下の添加量でガラス纖維、マイカウイスカ、セラミック微粉末等を添加したものであっても、本実験と同様の効果を発揮することが実験によって判明している。

【0026】電極形状は、電池の形状がコインやボタンの場合、正極活物質や負極活物質の合剤をペレットの形状に圧縮し用いられる。また、薄型のコインやボタンのときは、シート状に成形した電極を打ち抜いて用いてよい。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。ペレットのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～5t/cm²が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0027】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤の種類は特に限定されず、金属粉末でもよいが、炭素系のものが特に好ましい。炭素材料はもっとも一般的で、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、炭素纖維等が使われる。また、金属では、銅、ニッケル、銀等の金属粉、金属纖維が用いられる。導電性高分子も使用される。

【0028】炭素の添加量は、混合比は活物質の電気伝導度、電極形状等により異なり特に限定されないが、負極の場合1～50重量%が好ましく、特に2～40重量%が好ましい。炭素の粒径は平均粒径で0.5～50μmの範囲、好ましくは0.5～15μmの範囲、より好ましくは0.5～6μmの範囲にすると活物質間の接触性が良好になり、電子伝導のネットワーク形成が向上し、電気化学的な反応に関与しない活物質が減少する。

【0029】結着剤は、電解液に不溶のものが好ましいが特に限定されるものではない。通常、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸中和物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、でんぶん、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルビロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの多糖類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましい。

【0030】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない纖維状材料であれば何でも用いることができる。本発明の場合、炭素、ガラスなどの纖維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、

0～30重量%が好ましい。電極活物質の集電体としては、電気抵抗の小さい金属板が好まれる。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンクステン、金、白金、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。ステンレス鋼は二相ステンレスが腐食に対して有効である。コイン、ボタン電池の場合は電池の外部になる方にニッケルめっきすることが行われる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

【0031】負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、タンクステン、金、白金、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

【0032】電極活物質と集電体を導電性の接着剤により固定することも可能である。導電性の接着剤としては、溶剤に溶かした樹脂に炭素や金属の粉末や纖維を添加したものや導電性高分子を溶解したもの等が用いられる。ペレット状の電極の場合は、集電体と電極ペレットの間に塗布し電極を固定する。この場合の導電性接着剤には熱硬化型の樹脂が含まれる場合が多い。

【0033】コイン、ボタン電池の場合ガスケットと正・負極缶の間にアスファルトピッチ、ブチルゴム、フッ素系オイル、クロロスルホン化ポリエチレン、エポキシ樹脂等の1種または混合物のシール剤が用いられる。シール剤が透明の場合は着色して、塗布の有無を明確にすることも行われる。シール剤の塗布法としては、ガスケットへのシール剤の注入、正・負極缶への塗布、ガスケットのシール剤溶液へのディッピング等がある。

【0034】本発明の非水電解質二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、携帯電話、ペーパーライター等のバックアップ電源、発電機能を有する腕時計の電源等がある。本発明の電池は除温雾囲気または、不活性ガス雾囲気で組み立てることが望ましい。また、組み立てる部品も事前に乾燥するところが好ましい。ペレットやシートおよびその他の部品の乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができます。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることが充放電サイクル性向上の点で好ましい。

【0035】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0036】

【実施例】本実施例は、正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質としMoO₂を用いた場合である。下記のようにして作製した正極、負極及び電解液を用いた。また、電池の大きさは外径6.8mm、厚さ2.1mmであった。電池断面図を図1に示した。

【0037】実施例1として、正極は次の様にして作製した。市販のLiCoO₂を粉碎したものに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を重量比LiCoO₂：グラファイト：ポリアクリル酸=8.5:9:2.5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm²で直径4.05mmのペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られた正極ペレット101を炭素を含む導電性樹脂接着剤からなる電極集電体102を用いて正極ケース103に接着し一体化した後、150°Cで8時間減圧加熱乾燥した。

【0038】負極は、次の様にして作製した。市販のMoO₂を粉碎したものを作極の活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比70.5:21.5:7の割合で混合して負極合剤とした。合剤を2ton*

* n/cm²で直径4.05mmのペレットに加圧成形したもの用いた。その後、この様にして得られた負極ペレット104を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体2を用いて負極ケース105に接着し一体化した後、150°Cで8時間減圧加熱乾燥した。

【0039】電解液107は、PC、EC、DMEの体積比1:1:2混合溶媒にLiClO₄を1モル/1溶解したもの20μL、電池缶内に封入した。ガスケット108は、ポリフェニレンサルファイド製のものを用いた。同様の方法で、他の活物質、電解液、電池部材を用いたものを作製し評価した。

【0040】結果を表1に示した。表1において、◎は良好な特性を示すもの、○は実用上問題のないもの、△は電池のわずかな膨らみ内部抵抗の上昇があるもの、×は特性上問題があり実用レベルにないものである。表1に記載した実施例について、図2に実施例1の、図3に実施例2の充放電曲線を示した。充電は100μA定電流、3.0V、24時間定電圧保持、放電は50μA定電流、終止電圧0.8Vで行った。

【0041】

【表1】

実施例 No.	正極活物質	負極活物質	電解液						容量 特性	サイクル リフロー ハンダ 付け	
			非水溶媒(体積比)			指示塩(mol/L)					
			PC	EC	γBL	DME	LiClO ₄	LiPF ₆	LiBF ₄	LiCF ₃ SO ₃	
1	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1		2	1				○ ◎ ×
2	LiCoO ₂	FeS	1	1		2	1				○ ○ ×
3	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1		2	1				○ ◎ ×
4	LiNiO ₂	FeS	1	1		2	1				○ ○ ×
5	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1		2	1				○ ◎ ×
6	LiCoNiO ₄	FeS	1	1		2	1				○ ○ ×
7	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1		1					○ ◎ △
8	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1			1				○ ◎ ○
9	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1				1			○ ◎ ○
10	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○
11	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1		1					○ ○ △
12	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1			1				○ ○ ○
13	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1				1			○ ○ ○
14	LiCoO ₂	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○
15	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1		1					○ ○ △
16	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1			1				○ ○ ○
17	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1				1			○ ○ ○
18	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○
19	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1		1					○ ○ △
20	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1			1				○ ○ ○
21	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1				1			○ ○ ○
22	LiNiO ₂	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○
23	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1		1					○ ○ △
24	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1			1				○ ○ ○
25	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1				1			○ ○ ○
26	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○
27	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1		1					○ ○ △
28	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1			1				○ ○ ○
29	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1				1			○ ○ ○
30	LiCoNiO ₄	MoO ₂	1	1					1		○ ○ ○

【0042】表1及び図2、図3に示した結果より、正極活物質がLiCoO₂またはLiNiO₂からなり、負極活物質が二酸化モリブデンまたは硫化鉄からなる非水電解質二次電池は、容量およびサイクル特性において良好な結果を示した。リフロー・ハンダ付けを行うことにおいては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレン

※カーボネート(EC)、アーブチロラクトン(γBL)から選ばれるものの、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)から選ばれるものを電解液として用いることにおいて良好な結果を示した。

11

【0043】酸化モリブデン $M_{\text{O}}O_x$ について、 x を変化させた実験を行った。

(1) $M_{\text{O}}O_2$

市販特級試薬をそのまま用いた。

(2) $M_{\text{O}}O_2.5$

$M_{\text{O}}O_2 : M_{\text{O}}O_3 = 1 : 1$ の比率で乳鉢を用い混合した後、窒素中 700°C 、12時間焼成した。

(3) $M_{\text{O}}O_2.66$

$M_{\text{O}}O_2 : M_{\text{O}}O_3 = 1 : 2$ を同上の条件で焼成した。

(4) $M_{\text{O}}O_2.75$

$M_{\text{O}}O_2 : M_{\text{O}}O_3 = 1 : 3$ を同上の条件で焼成した。

(5) $M_{\text{O}}O_3$

市販特級試薬をそのまま用いた。

【0044】これらの酸化モリブデンについての電極としての特性を調べた。それぞれの酸化モリブデンを粉碎し、導電剤としてグラファイトを、接着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比 $4.5 : 4.0 : 1.5$ の割合で混合して電極合剤とした。この合剤を $2 \text{t} \text{on}/\text{cm}^2$ で直径 4.05mm のペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られたペレットを炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体を用いて正極ケースに接着し一体化した後、 150°C で8時間減圧加熱乾燥した。

【0045】一方、負極は、負極ケースにリチウムホイルを圧着することにより作製した。電解液は、PC、EC、DME の体積比 $1 : 1 : 2$ 混合溶媒に LiCoO_4 を1モル/1溶解したものを、電池缶内に封入した。この様にして、電極特性を測定するための電池を作製した。それぞれの特性を図4から図8に示した。図は初回の充放電と3サイクル目の充放電特性を示した。

【0046】酸化モリブデン ($M_{\text{O}}O_x$) の x を増加することにより電位が上がり、容量が増加する傾向にある。サイクル性は x が小さい方が比較的良好であった。電池電圧は正極と負極の電位差で決まるため、電池として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の4V系の電極と組み合わせる場合は、 x を小さくすれば電池電圧は上がり、 x を大きくすれば電池電圧は下がる。酸化モリブデン ($M_{\text{O}}O_x$) の x を変化させることにより、多様化する電池使用機器の電圧に対する要求に細かく対応することができる。 $x = 2$ の場合の電池は、図2、表1に示した通りである。 $x = 2$ 以外の酸化モリブデンで電池を作製した場合においても、 $x = 2$ である $M_{\text{O}}O_2$ と同様の効果が確認できた。

【0047】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、移動可能リチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または Li

12

NiO_2 からなる正極活物質と、負極としては、酸化モリブデンを電極からなる負極を用いることにより、取扱い上煩雑であった金属リチウムを組立の製造工程で用いなくともよくなった。

【0048】さらに、移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 や酸化モリブデンはリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくいため、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があるものを組み合わせることにより、リフロー温度に絶えうるコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池を提供することができた。

【0049】また、酸化モリブデン ($M_{\text{O}}O_x$) は x を増加することにより電位が上がる傾向にあることがわかった。電池電圧は正極と負極の電位差で決まるため、実際の電池で $M_{\text{O}}O_x$ を LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の4V系の電極と組み合わせる場合は、 x を小さくすれば電池電圧は上がり、 x を大きくすれば電池電圧は下がる。これにより、多様化する電池使用機器の電圧に対する要求に細かく対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図
【図2】正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質として $M_{\text{O}}O_2$ を用いたコイン型リチウム二次電池を充電： $100 \mu\text{A}$ 定電流、 3.0V 、24時間定電圧保持、放電： $50 \mu\text{A}$ 定電流、終止電圧 0.8V で行ったときの充放電特性。

【図3】正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質として FeS を用いたコイン型リチウム二次電池を充電： $100 \mu\text{A}$ 定電流、 3.0V 、24時間定電圧保持、放電： $50 \mu\text{A}$ 定電流、終止電圧 0.8V で行ったときの充放電特性。

【図4】 $M_{\text{O}}O_2$ の電極特性

【図5】 $M_{\text{O}}O_2.5$ の電極特性

【図6】 $M_{\text{O}}O_2.66$ の電極特性

【図7】 $M_{\text{O}}O_2.75$ の電極特性

【図8】 $M_{\text{O}}O_3$ の電極特性

【符号の説明】

101 正極ペレット

102 電極集電体

40 103 正極ケース

104 負極ペレット

105 負極ケース

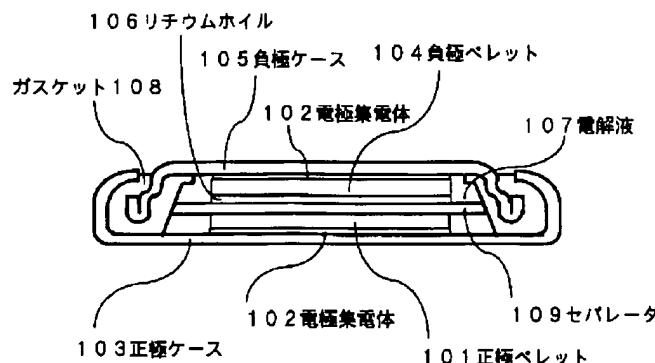
106 リチウムホイル

107 電解液

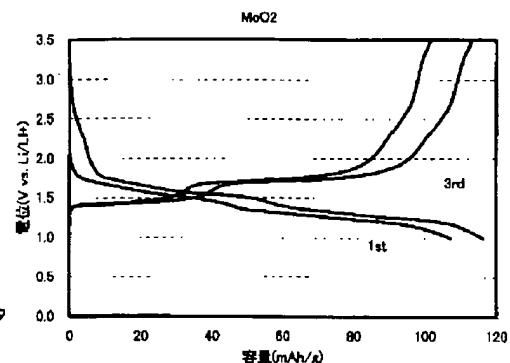
108 ガスケット

109 セパレータ

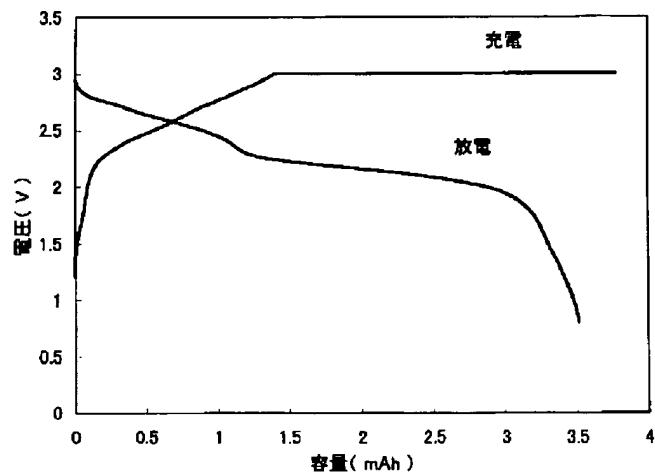
【図1】



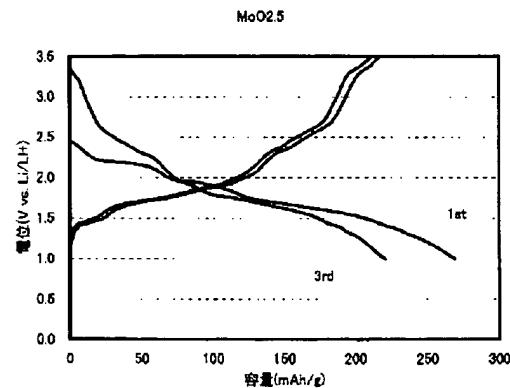
【図4】



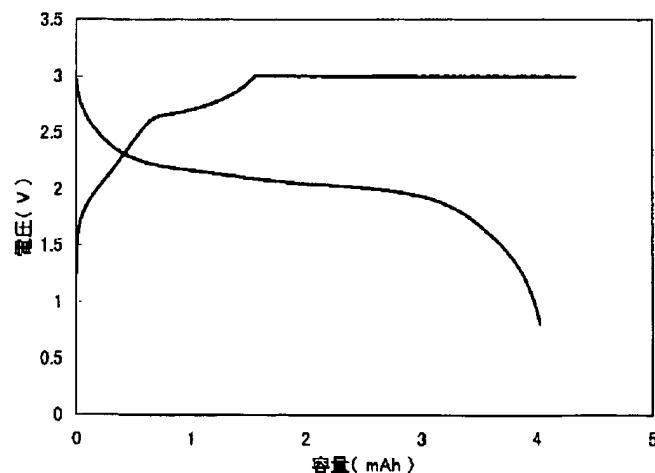
【図2】



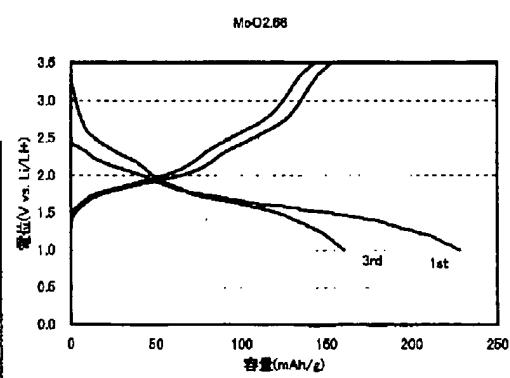
【図5】



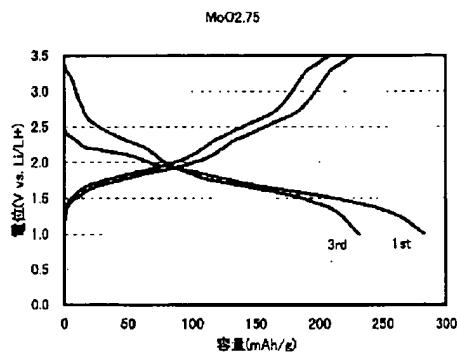
【図3】



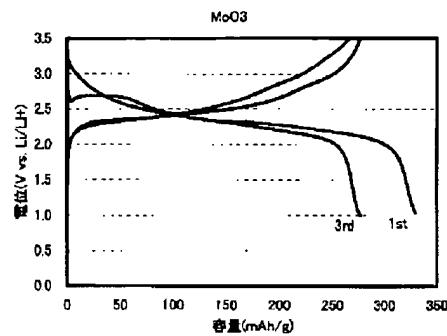
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 次夫
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコーインスツルメンツ株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA08 AA10 BB04 BB05
BD00 BD01 BD02 BD03
5H021 AA04 CC01 EE28 HH06
5H029 AJ02 AJ12 AJ14 AK03 AK05
AL02 AM03 AM04 AM05 AM16
BJ03 DJ03 DJ04 EJ06 EJ12
HJ02 HJ05 HJ14